

Rec'd PCT/PTO 14 MAR 2005

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 12 NOV 2003

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT (Artikel 36 und Regel 70 PCT)

PCT



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 101B127wg/ts	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP02/10300	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 13.09.2002	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 13.09.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07F5/06		
Anmelder MERCK PATENT GMBH		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 5 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Bescheids
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 19.10.2002	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 11.11.2003
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Gamb, V Tel. +49 89 2399-7388 <div style="text-align: right;">  </div>

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17):*

Beschreibung, Seiten

1-3, 5-20 in der ursprünglich eingereichten Fassung
4 eingegangen am 12.09.2003 mit Schreiben vom 11.09.2003

Ansprüche, Nr.

1-16 eingegangen am 12.09.2003 mit Schreiben vom 11.09.2003

Zeichnungen, Blätter

1/1 in der ursprünglich eingereichten Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP02/10300**

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- | | |
|--------------------------------|----------------------|
| 1. Feststellung | |
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche |
| | Nein: Ansprüche 1-16 |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche |
| | Nein: Ansprüche 1-16 |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-16 |
| | Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Zu Punkt V :

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1 : GB-A-889 444

D2 : Database Registry, Chemical Abstracts Service (RN : 13107-21-6).

2. Die vorliegende Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT, weil der Gegenstand der Ansprüche 1-16 im Sinne von Artikel 33 PCT nicht neu ist.

2.1 D1 beschreibt Verbindungen mit der Formel $R_1R_2AlAOR_3$ worin A eine divalente aromatische Kohlenwasserstoff Gruppe darstellt (Anspruch 1). Es gibt nur drei verschiedene Positionen für die Substituenten dieser aromatischen Gruppen : ortho, meta oder para.

D1 beschreibt diese drei Möglichkeiten obwohl in Beispiel 2 von D1 nur die para Position explizit erwähnt ist. Wenn sich das Sauerstoffatom in para Position befindet, wird natürlich die Verbindung intramolekular stabilisiert sein.

D1 beschreibt in den Beispielen 1 und 2 einen $TiCl_3$ -Katalysator der mit einem Al-Cokatalysator gemäß Anspruch 1 für die Polymerisation von Propen verwendet wird.

D1 beschreibt genau dasselbe Verfahren zur Herstellung des Al-Cokatalysators wie beansprucht in Anspruch 13 (Beispiel 2).

Daher ist der Gegenstand der Ansprüche 1-16 nicht neu gegenüber D1.

2.2 D2 beschreibt die Verbindung : Aluminium, diethyl (o-phenoxyphenyl).

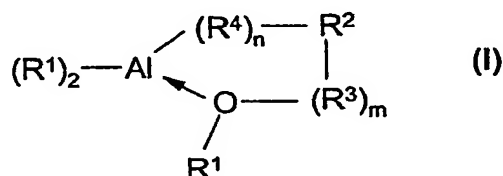
Da R^1 kein Aryl-Gruppe mehr sein kann (in die geänderte Ansprüche), ist der Gegenstand des Anspruchs 1 neu vis-à-vis D2.

Weitere Bemerkungen :

Anspruch 14 wurde als abhängiger Anspruch von Anspruch 13 beschrieben, aber kein Lösungsmittel ist in Anspruch 13 beschrieben, deswegen kann Anspruch 14 nicht abhängig von Anspruch 13 sein. Eine Lösung wäre dass Anspruch 14 von Anspruch 15 abhängig formuliert wird (Regel 6 PCT). Aber dann sollte Anspruch 15 so geändert werden, dass nur das Wort "Lösungsmittel" in Teil a) des Anspruchs benutzt wird. Ein abhängiger Anspruch davon könnte dann wie der heutige Anspruch 14 formuliert sein.

Geänderte PATENTANSPRÜCHE

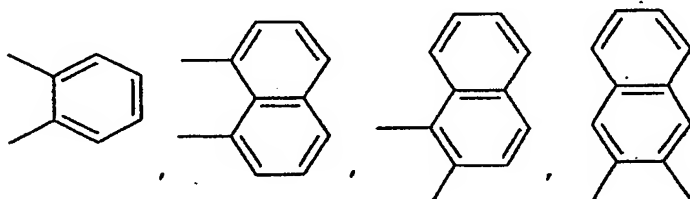
1. Intramolekular stabilisierte Aluminiumorganylverbindungen, worin Aluminium und Sauerstoff jeweils ein Glied des Ringsystems darstellen und das Sauerstoffatom koordinativ an Aluminium und kovalent an zwei Kohlenstoffatome gebunden ist, gemäß der allgemeinen Formel (I)



worin

R^1 unabhängig voneinander verzweigtes oder unverzweigtes $\text{C}_1 - \text{C}_7$ -Alkyl, -Cycloalkyl, -Alkenyl, -Cycloalkenyl, oder -Alkynyl;

R^2 unsubstituierte, einfach oder mehrfach alkylierte und/oder einfach oder mehrfach fluorierte aromatische Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe



R^3, R^4 unabhängig voneinander CH_2 , CF_2 oder $\text{C}(\text{R}^1)_2$; unabhängig voneinander

m 0, 1, 2

n 0, 1, 2

bedeuten.

2. (8-Ethoxynaphth-1-yl)diethylaluminium,
 (2-Methoxymethyl)phen-1-yl)diethylaluminium,
 (2-Methoxymethylphen-1-yl)diisobutylaluminium,
 (2-Methoxybenzyl)diisobutylaluminium
 [2-(Methoxy)phen-1-yl]diisobutylaluminium

[2-(Butoxy)phen-1-yl]diisobutylaluminium
als Verbindungen gemäß Anspruch 1.

3. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß
Anspruch 1 oder der Verbindungen gemäß Anspruch 2 als
Komponenten in Koordinations-Katalysatorsystemen.
4. Verwendung gemäß Anspruch 3, wobei Verbindungen der
allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder Verbindungen
gemäß Anspruch 2 als Komponenten in Ziegler-Natta-
Katalysatoren eingesetzt werden.
5. Koordinations-Katalysatorsysteme, enthaltend Verbindungen der
allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder Verbindungen
gemäß Anspruch 2.
6. Koordinations-Katalysatorsysteme gemäß Anspruch 5, enthaltend
Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder
Verbindungen gemäß Anspruch 2 in Kombination mit
Übergangsmetallverbindungen der IV. bis VIII. Nebengruppe des
Periodensystems der Elemente.
7. Koordinations-Katalysatorsysteme gemäß Anspruch 6, dadurch
gekennzeichnet, dass die Übergangsmetallverbindungen und ein
feinteiliges Trägermaterial einen Präkatalysator bilden.
8. Koordinations-Katalysatorsysteme gemäß Anspruch 5, enthaltend
Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder
Verbindungen gemäß Anspruch 2 in Kombination mit
Übergangsmetallverbindungen aus der Gruppe $TiCl_4$ und VCl_4 .
9. Koordinations-Katalysatorsysteme gemäß Anspruch 5, enthaltend
Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder
Verbindungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
sie als Übergangsmetallverbindung aus der Gruppe $TiCl_4$
enthalten, welches auf $MgCl_2$ geträgert ist.
10. Verfahren zur Herstellung von Polymeren durch Polymerisation,
dadurch gekennzeichnet, dass ein Koordinations-

Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 5 bis 9 verwendet wird.

5 11. Verfahren gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Polyethylen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Koordinations-Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 5 bis 9 verwendet wird.

10 12. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem Polyethylen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Koordinations-Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 5 bis 9 verwendet wird.

15 13. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder gemäß Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, dass ein Metallalkoxyaryl mit einem Dialkylaluminiumchlorid umgesetzt wird, wobei das molare Verhältnis Metallalkoxyaryl zu Dialkylaluminiumchlorid 1: 1 beträgt.

20 14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe ausgewählt aus der Gruppe Pentan, Hexan, Heptan und Toluol oder aprotische, polare Lösungsmittel, wie Diethylether und Tetrahydrofuran verwendet werden.

25 15. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass
a) ein Metallalkoxyaryl, suspendiert in einem Kohlenwasserstoff, oder Diethylether, mit einer äquimolaren Menge eines
Dialkylaluminiumchlorids, gelöst in einem geeigneten
Kohlenwasserstoff, bei einer Temperatur von +20 bis -78 °C
vermischt wird,
b) die Mischung 2 bis 60 Stunden bei einer Temperatur von 20 bis
80°C gerührt wird, das Lösungsmittel entfernt und das
gewünschte Reaktionsprodukt destillativ oder durch Kristallisation
30 abgetrennt wird.

16. Verfahren gemäß der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallalkoxyaryl eine Alkoxyaryllithium- oder Alkoxyarylgrignardverbindung eingesetzt wird.

5

10

15

20

25

30

GEÄNDERTES BLATT

geänderte Seite 4

180-270 °C produziert. Die Aktivität beträgt 20-50 kg PE/g Metall Stunde; Die viskosimetrisch ermittelte Molmasse liegt bei $M_n = 1,8 \cdot 10^5$ g/mol. (Du Pont, US 2862917, 1958; J.P. Forsman, Hydrocarbon Processing, 51(11), 130(1972)

Technisch wichtige Suspensions-Polymerisations-Verfahren zur Darstellung von HDPE sind z.B. das Mitsubishi-Verfahren. Hierbei wird mit einem Titankatalysator in n-Hexan bei 5-10 bar und 30 - 90°C im Rührkessel HDPE erzeugt. (A. Kageyama, Hydrocarbon Processing 51(711), 445-449 (1972), oder das Montedison-Verfahren. Zur Durchführung des Montedison-Verfahrens verwendet man Titankatalysatoren in Benzin bei 1-15 bar und 50 - 100 °C im Rührkessel. Die Aktivität beträgt 200 kgPE/gTi. (A. Heath, Chemical Engineering (Apr. 3) 79(7), 66-67 (1972)

Nachdem in der Anfangsphase vor allem diese Heterogenität für die katalytische Aktivität ("katalytische Oberfläche") verantwortlich gemacht wurde, konnten in der Folgezeit auch lösliche (homogene) Systeme gefunden werden, die annähernd gleich wirksam waren.

So entsteht z. B. aus der Kombination von Bis(cyclopentadienyl)-titandichlorid (Cp_2TiCl_2) oder Vanadylchlorid ($VOCl_3$) und Diethylaluminiumchlorid (Et_2AlCl) oder Alumoxan ($[-OAl(CH_3)-]_n$) ein homogener Ziegler-Katalysator. Ein weiteres wichtiges homogenes Katalysatorsystem ist: Cp_2ZrMe_2 /Alumoxan (homogen).

$MgCl_2$ gebundene $TiCl_4$ Katalysatorsysteme wurden 1970 entdeckt und werden Katalysatorsysteme der zweiten Generation bzw. „leave-in“ Katalysatoren genannt. Ein Beispiel für dieses heterogene System ist: $MgCl_2$ /Ester/ $TiCl_4$ / AlR_3 . Die Katalysatoraktivität beträgt 200 kg PE/ g Ti h. (A.D. Jenkins, A. Ledwith; Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry, UK 1974, Wiley Chichester England).

Alle diese bekannten Katalysatorsysteme bergen die Nachteile in sich, daß sie erst bei erhöhter Temperatur und einem Druck oberhalb von 10 bar einsetzbar sind, wobei trotzdem nicht in allen Fällen eine zufriedenstellende Katalysatoraktivität erzielt wird.

Translation

Rec'd PCT/PTO

14 MAR 2005

PCT/EP2002/010300

PATENT COOPERATION TREATY



PCT

527818

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 101B127wg/rs	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP2002/010300	International filing date (day/month/year) 13 September 2002 (13.09.2002)	Priority date (day/month/year)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07F 5/06		
Applicant MERCK PATENT GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 5 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 19 October 2002 (19.10.2002)	Date of completion of this report 11 November 2003 (11.11.2003)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP2002/010300

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-3, 5-20 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____ 4 _____, filed with the letter of _____ 12 September 2003 (12.09.2003)
- ☒ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____ 1-16 _____, filed with the letter of _____ 12 September 2003 (12.09.2003)
- ☒ the drawings:
pages _____ 1/1 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 02/10300

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-16	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-16	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations**1. Reference is made to the following documents:**

D1: GB-A-889 444

D2: Database Registry, Chemical Abstracts Service
(RN: 13107-21-6).

2. The present application does not satisfy the requirements of PCT Article 33(2), because the subject matter of claims 1 to 16 is not novel (PCT Article 33).

2.1 D1 describes compounds with the formula $R_1R_2AlAOR_3$ wherein A is a divalent aromatic hydrocarbon radical (claim 1). There are only three different positions for the substituents of these aromatic groups: ortho, meta or para.

D1 describes these three possibilities, although in example 2 of D1 only the para-position is explicitly mentioned. If the oxygen atom is in the para-position, the compound will naturally be intramolecularly stabilised.

In examples 1 and 2, D1 describes a $TiCl_3$ catalyst which is used with an Al co-catalyst as defined in claim 1 for the polymerisation of propylene.

D1 describes precisely the same method for the preparation of the Al co-catalyst as that claimed in claim 13 (example 2).

The subject matter of claims 1 to 16 is therefore not novel over D1.

2.2 D2 describes the compound: aluminium, diethyl(o-phenoxyphenyl).

Since R¹ can no longer be an aryl group (in the amended claims), the subject matter of claim 1 is novel over D2.

Further observations:

Claim 14 has been described as dependent on claim 13; however, no solvent is described in claim 13, so claim 14 cannot be dependent on claim 13. One solution would be to draft claim 14 as dependent on claim 15 (PCT Rule 6). Then claim 15 should be amended so that only the word "solvent" is used in part (a) of the claim. A claim dependent thereon could then be drafted with the wording of the present claim 14.